

中赤外レーザ用新鉛カルコゲナイド系固溶半導体の 作製と諸性質評価に関する研究

著者	阿部 世嗣
号	1794
発行年	1997
URL	http://hdl.handle.net/10097/10601

氏 名	あ べ せいし 阿 部 世 嗣
授 与 学 位	博士 (工学)
学 位 授 与 年 月 日	平成 10 年 1 月 14 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 2 項
最 終 学 歴	昭和 63 年 3 月 弘前大学理学部物理学科 卒業
学 位 論 文 題 目	中赤外レーザ用新鉛カルコゲナイド系固溶半導体の作製と 諸性質評価に関する研究
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 須藤 建 東北大学教授 石田清仁 東北大学教授 一色 実

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序論

鉛カルコゲナイド系固溶半導体は、 $3\sim 4\ \mu\text{m}$ ($h\nu=0.41\sim 0.31\ \text{eV}$)の中赤外波長領域で発振する波長可変半導体レーザ用材料として、主に各種炭化水素汚染気体検出システムおよび次世代超長距離光通信システムの 2 つの用途に注目されている。

このような分野への半導体レーザの実用には、室温連続発振させることが望まれるが、未だ実現していない。2 重異種接合構造のレーザ素子は、主に閉じ込め層と活性層から構成され、その発振動作温度を上昇させるためには、閉じ込め層の選択が重要であり、その材料設計に当たって、以下の条件を満たすことが望まれる。

1. 閉じ込め層および活性層の格子定数が一致する。
2. 閉じ込め層の禁制帯幅は、活性層の禁制帯幅よりも大きい。
3. 閉じ込め層の屈折率は、活性層の屈折率よりも小さい。

このような状況の下で、本研究では、II a-VI 族化合物半導体であるカルシウムカルコゲナイド系化合物半導体に注目し、このカルシウムカルコゲナイド系化合物半導体と鉛カルコゲナイド系化合物半導体との組み合わせである、 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$ 系および $\text{Pb}_{1-x}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_x\text{S}$ 系固溶半導体の 2 つの固溶半導体を新しい閉じ込め層として提案する。すなわち、本研究では、 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$ 系および $\text{Pb}_{1-x}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_x\text{S}$ 系新固溶半導体の合成および薄膜作製とその諸特性評価を通して、上記固溶半導体の閉じ込め層としての可能性ならびに有効性を探求し、さらに、レーザ素子の構成要素である PbS および上記 4 元固溶半導体について、組成の制御されたエピタキシャル薄膜の得られる成長条件を検討することを目的とする。

第 2 章 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$ 系および $\text{Pb}_{1-x}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_x\text{S}$ 系固溶半導体の固溶領域と格子定数

多元系固溶半導体の材料設計における重要な要素の一つとして、固溶体形成領域の広さの程度が挙げられる。すなわち、広い固溶領域を有する固溶体ほど、レーザ素子中の活性層と閉じ込め層の禁制帯幅

の差を大きくできる可能性があり、キャリアの閉じ込めに有効に作用する。そこで、本章では、 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$ 系および $\text{Pb}_{1-x}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_x\text{S}$ 系新固溶半導体の格子定数および固溶領域の基礎的な物性を明らかにすることを目的とした。その結果、各種熱処理温度における Ca および Sr の固溶限を明らかにし、両者の固溶限は従来の材料に比べて広い固溶領域を有することが明らかになった(Fig.2.1)。また、両固溶半導体の格子定数を明らかにし、 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$ 系固溶半導体では、0.5862 nm から 0.6124 nm まで制御可能であり、この 4 元系は約 0.27 eV (室温) 以上の禁制帯幅を取り得ることから、約 4.5 μm より短波長側の広い波長領域をカバーすることができる。一方、 $\text{Pb}_{1-x}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_x\text{S}$ 系固溶半導体では、0.5862 nm から 0.6020 nm まで制御可能であり、この 4 元系は約 0.41 eV (室温) 以上の禁制帯幅を取り得ることから、約 3 μm より短波長側の波長領域をカバーすることができる。また、両固溶半導体共に PbS と格子整合性が確認された。これらの結果から、PbS を用いた格子整合型 2 重異種接合構造を設計する際、従来の材料よりも広い固溶領域において、 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$ 系および $\text{Pb}_{1-x}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_x\text{S}$ 系固溶半導体の組成を自由に選択できることを明らかにした。

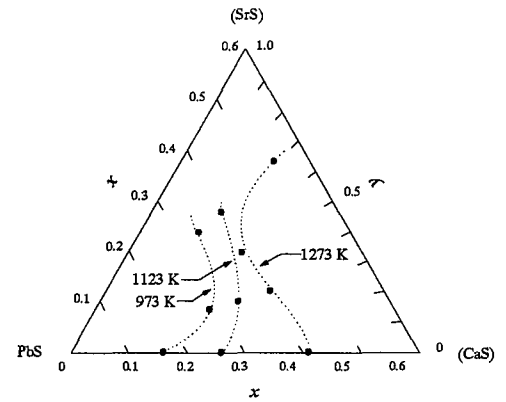


Fig.2.1 $\text{Pb}_{1-x}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_x\text{S}$ 系固溶半導体薄膜の各熱処理温度における固溶限

第3章 ホットウォールエピタキシー(HWE)法による $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}$ 系および $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{S}$ 系固溶半導体薄膜の作製と評価

本章では、4 元系固溶半導体薄膜作製の第一歩として、ホットウォールエピタキシー(HWE)法により、 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}$ 系および $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{S}$ 系固溶半導体薄膜の作製を試み、組成の制御された 3 元固溶半導体薄膜作製の成長条件を明らかにすることを目的とする。また、3 元固溶半導体薄膜の成長速度について、計算値と実験値の比較から、成長機構を検討した。その結果、Ca 濃度および Sr 濃度 x はソース温度により制御できることを明らかにし、また、リザーバ温度により、成長膜の化学量論的組成からの偏差を制御できることを明らかにした。一方、ソース温度による成長速度の制御により、(111)に配向した Bi° 外殻薄膜が得られ、また、鏡面薄膜作製のためには、薄膜成長面をリザーバ部から適切な S フラックスにさらすことが必要であることを明らかにした。さらに、理論計算により、成長速度を考察し、薄膜成長がソースからの供給律速であることを明らかにした。

第4章 HWE 法による Bi 添加 PbS 薄膜の作製と評価

2 重異種接合構造のレーザ素子を作製するためには、基本となる $\text{n-PbS/p-Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$ あるいは $\text{n-PbS/p-Pb}_{1-x}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_x\text{S}$ などの異種界面の評価が重要である。異種構造の作製において、IV-VI 族化合物半導体では、空孔の拡散は不純物原子の拡散よりも高速であるといわれており、また、結晶の完全性の観点からも、各層の伝導型は不純物添加による制御が望まれる。そこで、本章では、Bi 添加 PbS 薄膜を作製し、その各種特性を明らかにするとともに、異種構造作製に向けての良質なエピタキシャル成長条

件を明らかにすることを目的とした。その結果、透過スペクトル測定において、自由キャリアによる吸収が観測され、 10^{-5}m におけるキャリア濃度 n と吸収係数 α の関係は、 $\alpha=4.53 \times 10^{-17} n^{1.03}$ で表される。また、Bi を添加した薄膜は、 n 型の伝導型で 10^{25}m^{-3} を越える高いキャリア濃度を有し、キャリア濃度の増加と共に光学的吸収端は高エネルギー側にシフトする。さらに、X 線回折による半値幅の測定から、良好な結晶性を持つエピタキシャル薄膜を作製するためには、Bi 濃度を 1.5 mol% 以下に抑えることが重要であることが明らかにした。

第 5 章 $\text{PbS}/\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}$ 量子井戸構造における Ca の相互拡散

量子井戸構造のような異種構造を持つレーザ素子作製の際、考慮しなければならない点として、接合界面での相互拡散が挙げられる。すなわち、拡散を通して接合界面での組成急峻性が損なわれることにより、デバイスの特性に悪影響を及ぼすと考えられる。 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$ 系および $\text{Pb}_{1-x}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_x\text{S}$ 系固溶半導体における PbS に対する固溶元素は、Ca, Sr および Se であり、このうち PbS 中における Ca の拡散係数は未だ明らかでない。そこで、本章では、 $\text{PbS}/\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}$ 多重量子井戸構造を作製し、X 線回折法による構造評価を通じて、Ca の PbS 中における相互拡散係数を決定するとともに、良質な量子井戸構造作製のための成長条件を明らかにすることを目的とした。その結果、643 K から 743 K の基板温度範囲における薄膜成長において、成長速度を約 0.4 nm/s とすることにより、良質な多重量子井戸構造が成長されていることが明らかになった。また、Fig.5.1 に示すように、X 線回折パターンについて実験結果と Krenn らのモデルによる計算結果との比較から Ca の拡散係数を決定した。上記構造中における Ca の相互拡散は小さく、異種接合界面における Ca 拡散の程度は小さいと考えられる。したがって、 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$ 系および $\text{Pb}_{1-x}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_x\text{S}$ 系固溶半導体は、PbS との異種構造作製の際、相互拡散の小さい良質な界面が期待できることが明らかになった。

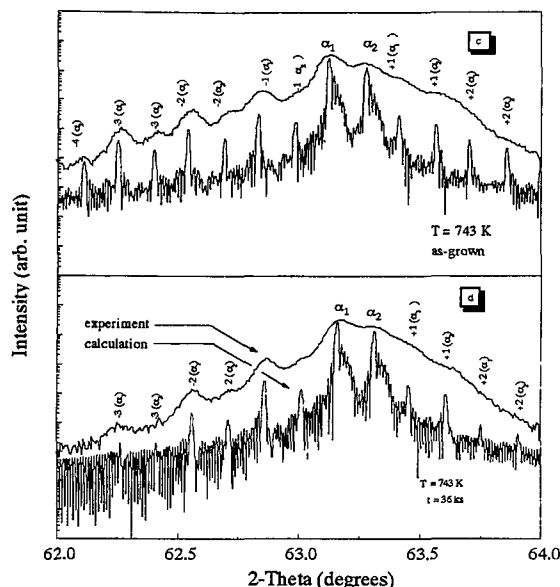


Fig. 5.1 (c), (d)743 K の温度で成長したサンプル B(222)における X 線回折パターン(c)成長後、(d)743 K, 36 ks 等温熱処理後

第 6 章 HWE 法による $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$ 系および $\text{Pb}_{1-x}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_x\text{S}$ 系固溶半導体薄膜の作製と評価

本章では、HWE 法により $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$ 系および $\text{Pb}_{1-x}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_x\text{S}$ 系固溶半導体薄膜を作製し、その格子定数、禁制帯幅および屈折率と組成 x および y との関係を明らかにし、閉じ込め層の要求条件との対応性を検討するとともに、組成の制御された上記 4 元系固溶半導体薄膜の成長条件を明らかにし、さらに、不純物添加による伝導型およびキャリア濃度の制御された 4 元固溶半導体薄膜の成長条件を明らかにすることを目的とした。その結果、 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$ 系固溶半導体において、組成 x および y はソース温度およびソースの仕込組成により、それぞれ独立に制御できることが明らかになった。一方、 Pb_{1-x}

$x(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_x\text{S}$ 系固溶半導体において、禁制帯幅および格子定数は、それぞれソース温度および Sr と Ca の仕込み組成比を変化させることにより、独立に制御することができることを明らかにした。Fig.6.1 および Fig.6.2 に示すように、両固溶半導体について、PbS と格子整合可能であることが確認された。また、PbS と比較して、十分大きな禁制帯幅が得られ、その結果、屈折率も十分小さくなることを明らかにした。すなわち、閉じ込め層としての要求条件を満たしていることが明らかになった。また、両固溶半導体について、化学量論的組成からの偏差をリザーバ温度により制御できることを明らかにした。さらに、鏡面を有する良質なエピタキシャル薄膜を成長させるためには、S リザーバから適切なフラックスを成長面にさらすことが重要であることが明らかになった。また、 $\text{Pb}_{1-x}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_x\text{S}$ 系固溶半導体において、不純物添加による、伝導型の制御を行い、Bi 添加により n 型、Ag 添加により p 型薄膜が得られ、また、高濃度キャリアが得られた。Bi 添加薄膜における長波長側の吸収は、自由キャリアおよび深い準位などとの複合的な吸収であると考えられる。これらの結果から、 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$ 系および $\text{Pb}_{1-x}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_x\text{S}$ 系固溶半導体薄膜を用いたレーザ素子作製に向けての最適な成長条件を明らかにした。

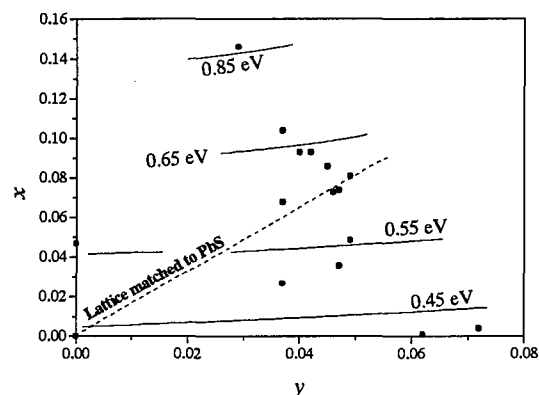


Fig.6.1 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$ 系固溶半導体薄膜の等禁制帯幅線

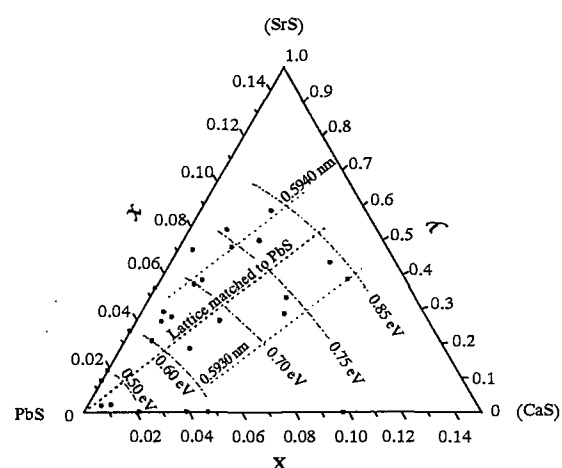


Fig.6.2 $\text{Pb}_{1-x}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_x\text{S}$ 系固溶半導体薄膜の等格子定数線および等禁制帯幅線

第7章 本研究の結論

本研究では、 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$ 系および $\text{Pb}_{1-x}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_x\text{S}$ 系固溶半導体の中赤外レーザ用の新しい閉じ込め層として提案し、その要求条件として求められる諸特性評価を行うとともに、レーザ素子の構成要素である PbS および上記 4 元固溶半導体について、組成、格子定数、禁制帯幅および屈折率等の物性の制御されたエピタキシャル薄膜の成長条件の検討を行った。その結果、両固溶半導体は閉じ込め層としての要求条件をすべて満たしていることが明らかになり、また、レーザ素子作製に向けて、良質なエピタキシャル薄膜の得られる成長条件を明らかにした。

審査結果の要旨

鉛カルコゲナイド系固溶半導体は、中赤外波長領域で発振する波長可変半導体レーザ用材料として、主に各種炭化水素汚染気体検出システムおよび次世代超長距離光通信システムの用途に注目されている。このような分野への半導体レーザの実用には、室温連続発振させることが望まれるが、未だ実現していない。2 重異種接合構造のレーザ素子は、主に閉じ込め層と活性層から構成され、その発振動作温度を上昇させるためには、閉じ込め層の材料の選択が重要であり、格子定数、禁制帯幅、屈折率についての要求条件をすべて満たすことが望まれる。本論文は、4 元系鉛カルコゲナイド固溶半導体 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$ 系および $\text{Pb}_{1-x}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_x\text{S}$ 系を新しい閉じ込め層材料として提案し、それらの固溶領域を明らかにし、組成の制御された薄膜の作製を可能にするとともに諸特性評価を通して、上記固溶半導体の閉じ込め層としての有効性を明らかにしたものであり、全編 7 章よりなる。

第 1 章は序論であり、中赤外波長領域用半導体レーザの現状と閉じ込め層材料としての物性的な要求条件および本研究の目的について述べている。

第 2 章では、バルク材料における固溶領域と格子定数について検討し、従来の材料よりも固溶領域が広く、また、 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$ 系および $\text{Pb}_{1-x}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_x\text{S}$ 系固溶半導体ともに、活性層および基板である PbS と格子整合することを明らかにしている。

第 3 章では、ホットウォールエピタキシ (HWE) 法により $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}$ 系および $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{S}$ 系固溶半導体薄膜の作製と評価を行い、組成の制御された 3 元系固溶半導体薄膜の成長条件を明らかにするとともに、成長速度について考察し、薄膜成長がソースからの供給律速であることを明らかにしている。

第 4 章では、HWE 法における不純物添加法を検討した。PbS 薄膜に Bi 不純物を添加し、レーザ素子に必要な高濃度の不純物添加された良質なエピタキシャル薄膜を成長させる条件を明らかにしている。

第 5 章では、PbS/ $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}$ 量子井戸構造を作製し、PbS 中における Ca の相互拡散係数について検討を行い、Ca の拡散係数が小さいことを明らかにし、レーザ素子作製の際、組成急峻性の良好な異種接合界面が期待できることを述べている。

第 6 章では、第 5 章までの結果に基づき、HWE 法により 4 元系 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$ および $\text{Pb}_{1-x}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_x\text{S}$ 固溶半導体薄膜を作製し、組成の制御された薄膜の成長条件を明らかにするとともに、これら 4 元系固溶半導体薄膜の格子定数、禁制帯幅および屈折率と組成 x および y との関係を詳細に測定し、上記固溶半導体が、閉じ込め層材料としての要求条件をすべて満足することを明らかにしている。

第 7 章は、総括である。

以上要するに本論文は、中赤外波長領域用レーザの閉じ込め層材料として 4 元系固溶半導体 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$ および $\text{Pb}_{1-x}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_x\text{S}$ を提案し、薄膜成長条件を明らかにし、閉じ込め層材料として有効であることを示したもので、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として合格と認める。